



AUSLEGESCHRIFT 1 049 381

B 42698 IVb/12p

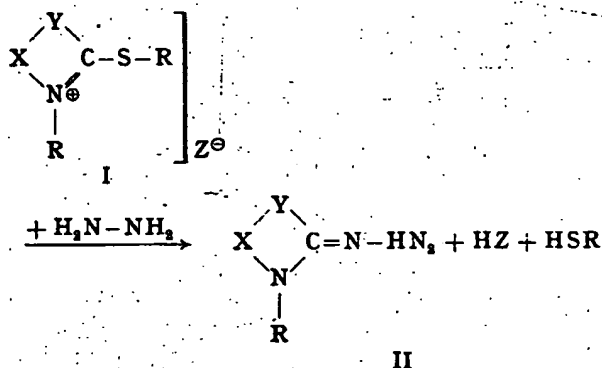
ANMELDETAG: 5. DEZEMBER 1956

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT:

29. JANUAR 1959

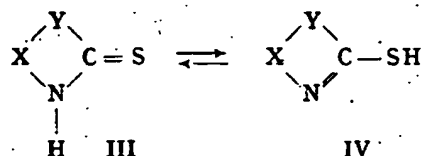
1

Es wurde gefunden, daß man Hydrazone heterocyclischer Ketone der allgemeinen Formel II erhält, wenn man quartäre Cyclammöniumsalze der allgemeinen Formel I mit wäßriger Hydrazinlösung umsetzt.



In diesen allgemeinen Formeln bedeutet jedes R einen Alkyl-, Carboxyalkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Arylrest, X einen — gegebenenfalls substituierten — zweiwertigen Alkylen-, o-Arylen- oder Azomethinrest, Y ein zweiwertiges Ringglied, wie z. B. ein Sauerstoff-, Schwefel-, Selenatom oder eine —NH= oder N(R)-Gruppe, worin R eine Alkyl- oder eine Aminogruppe darstellt, und Z[⊖] ein Äquivalent eines Säureanions.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel I sind, z. B. durch Umsetzung der entsprechenden Thione (III) bzw. der tautomeren Mercaptane (IV) mit alkylierenden Mitteln, wie Alkylhalogeniden, Dialkylsulfaten oder Chloressigsäureester, in bekannter Weise leicht herstellbar.



Geeignete Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel I sind also z. B. die Einwirkungsprodukte von Dimethylsulfat auf die 2-Mercaptoverbindungen der Thiazol-, Oxazol-, Selenazol-, Imidazol-, Thiadiazol- oder Triazolreihe, an welche isocyclische gesättigte, ungesättigte oder aromatische Ringe ankondensiert sein können; die Ausgangsstoffe können Substituenten, wie

Verfahren zur Herstellung von Hydrazonen heterocyclischer Ketone

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/Rhein

Dr. Hans Baumann, Ludwigshafen/Rhein,
und Dr. Friedrich Arnemann, Mannheim,
sind als Erfinder genannt worden

2

Halogenatome, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Mercapto-, Alkylsulfonyl-, Sulfonamid-, Carbonsäureester- oder -amid-, Nitro-, Amino- oder Acylaminogruppen, tragen.

Außer Dimethylsulfat kann man zur Herstellung der Ausgangsstoffe beispielsweise p-Toluolsulfonsäureäthylester, Chloressigsäureester, Äthylbromid oder Benzylchlorid verwenden.

Die Umsetzung der Ausgangsstoffe mit Hydrazin zu den Hydrazonen der allgemeinen Formel II erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man die quartären Verbindungen der allgemeinen Formel I oder ihre Lösung oder Suspension in eine wäßrige Hydrazinlösung einrührt. Zur Bindung der entstehenden Säure und gegebenenfalls auch des abgespaltenen Mercaptans fügt man vor dem Eintragen der quartären Verbindung oder gleichzeitig die erforderliche Menge eines säurebindenden Mittels, wie Alkalicarbonat, -bicarbonat oder -hydroxyd, Erdalkalioxyd oder -hydroxyd oder Pyridin; hinzu; man kann auch einen entsprechenden Hydrazinüberschuß verwenden.

Die Verfahrensprodukte bilden sich im allgemeinen schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch, zuweilen unter Wärmeentwicklung. In manchen Fällen ist Kühlen erforderlich oder Erwärmen vorteilhaft.

Die erfindungsgemäßen Hydrazone scheiden sich bereits während der Umsetzung in kristalliner Form oder als Öl aus. Bei leicht wasserlöslichen Hydrazonen empfiehlt es sich, bereits vor der Umsetzung indifferente Salze, insbesondere Natriumchlorid, zuzusetzen, damit die Hydrazone möglichst rasch und vollständig

ausfallen und weitere Umwandlungen, z. B. der Ketazinbildung, entzogen werden.

Die Ausbeuten sind im allgemeinen praktisch quantitativ. Überraschenderweise bilden sich keine nennenswerten Mengen Ketazine; die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Hydrazone sind vielmehr sofort sehr rein und brauchen im allgemeinen nicht weitergereinigt zu werden.

Wenn die verfahrensgemäß erhaltenen Hydrazone vor der Weiterverarbeitung längere Zeit gelagert werden müssen, empfiehlt es sich, sie durch Umsetzen mit Säuren und gegebenenfalls mit komplexbildenden Salzen, wie Zinkchlorid, in ihre beständigen Salze oder Doppelsalze umzuwandeln.

Die auf die beschriebene Weise leicht herstellbaren Hydrazone sind wertvolle Zwischenprodukte, insbesondere für Farbstoffe.

Die in den nachfolgenden Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile:

Beispiel 1

Man stellt zunächst durch Umsetzen von 2-Mercaptobenzthiazol mit Dimethylsulfat in folgender, hier nicht beanspruchter Weise das N-Methyl-2-methylmercaptobenzthiazoliummethosulfat her:

Zu einer Lösung von 100 Teilen 2-Mercaptobenzthiazol in 600 Teilen Wasser und 120 Teilen 50%iger Natronlauge läßt man bei 0 bis 10° C unter Rühren allmählich 84 Teile Dimethylsulfat zulaufen. Das ausgefallene 2-Methylmercaptobenzthiazol wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen, dann noch feucht mit 230 Teilen o-Dichlorbenzol verrührt, wobei es sich in diesem löst, und nach Abtrennen der Wasserschicht unter Rühren bei 80° C allmählich mit 100 Teilen Dimethylsulfat versetzt. Man rührt 4 Stunden bei 80° C und dann einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur.

Das im o-Dichlorbenzol suspendierte N-Methyl-2-methylmercaptobenzthiazoliummethosulfat wird in 100 Teilen Wasser gelöst. Man befreit die wäßrige Lösung vom o-Dichlorbenzol und rührt sie bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in eine Lösung von 45 Teilen Hydrazinhydrat und 47,7 Teilen Natriumcarbonat in 300 Teilen Wasser ein. Dabei kristallisiert das N-Methylbenzthiazolon-(2)-hydrazon sofort als feinkristalliner Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet unter vermindertem Druck bei 60 bis 70° C. Die Ausbeute beträgt 103 Teile, entsprechend 96% der Theorie, berechnet auf das angewendete 2-Mercaptobenzthiazol. Das

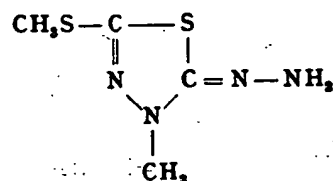
Produkt schmilzt ohne weitere Reinigung bei 145 bis 146° C.

Beispiel 2

Man stellt zunächst in hier nicht beanspruchter Weise aus 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol und Dimethylsulfat das 2,5-Bis-(methylmercapto)-N-methylthiadiazoliummethosulfat her:

Zu einer Lösung von 150 Teilen 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol in 1500 Teilen 2 n-Natronlauge läßt man bei 10 bis 15° C unter kräftigem Rühren 320 Teile Dimethylsulfat fließen. Die meistens ölig sich abscheidende 2,5-Dimethylmercaptoverbindung wird ohne weitere Reinigung in 600 Teilen Toluol gelöst und mit 140 Teilen Dimethylsulfat 2 Stunden bei 110° C gerührt. Nach dem Erkalten fügt man 800 Teile Wasser hinzu und trennt die Toluolschicht ab.

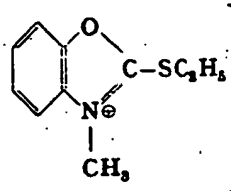
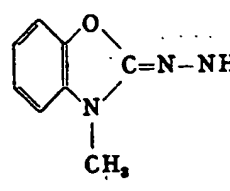
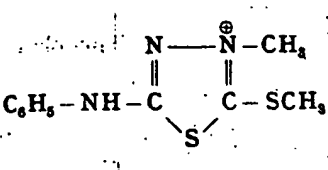
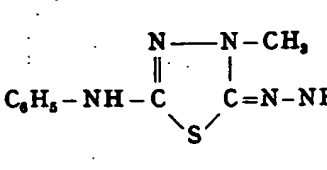
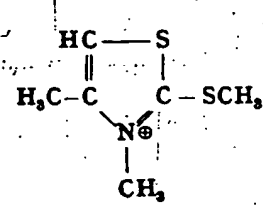
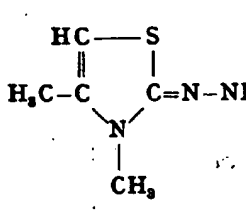
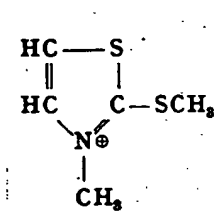
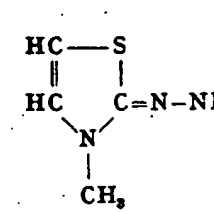
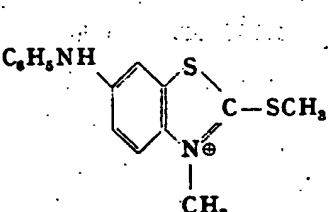
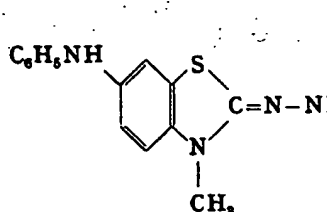
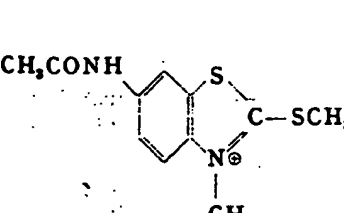
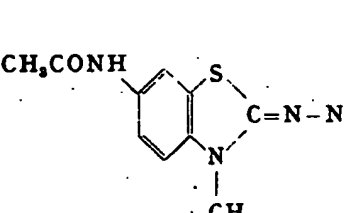
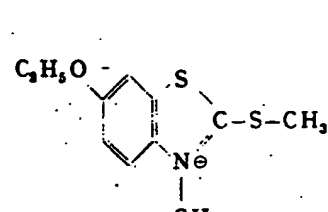
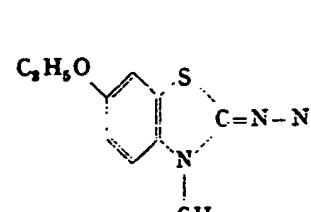
Die wäßrige Lösung, die das 2,5-Bis-(methylmercapto)-N-methylthiadiazoliummethosulfat enthält, rührt man allmählich in eine Lösung von 50 Teilen Hydrazinhydrat und 30 Teilen Natriumchlorid in 250 Teilen Wasser ein, wobei sich das 2-Methylmercapto-4-methyl-1,3,4-thiadiazolon-(5)-hydrazon der Formel



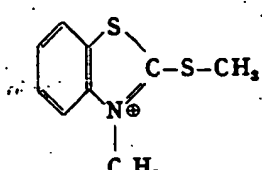
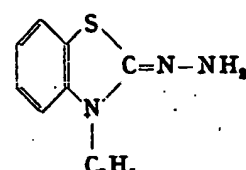
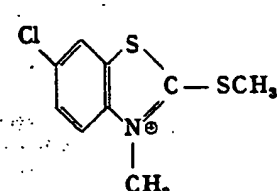
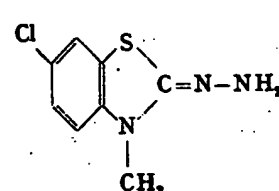
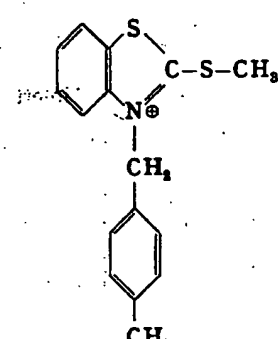
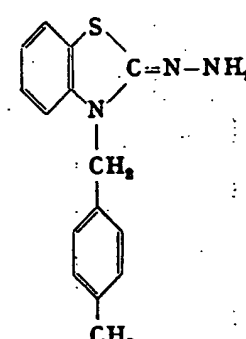
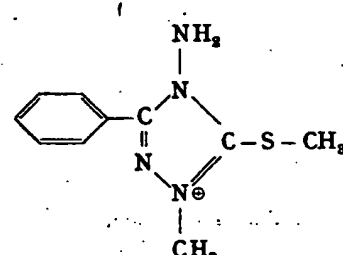
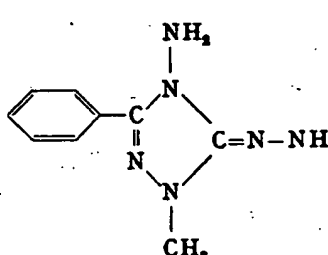
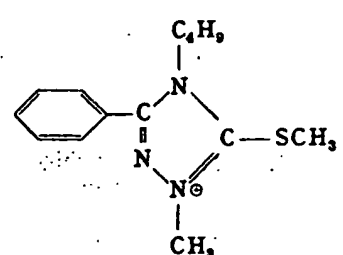
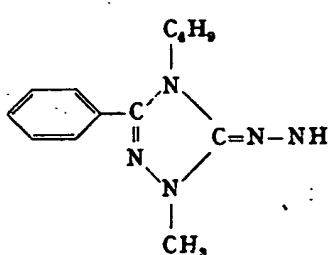
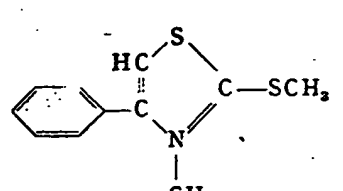
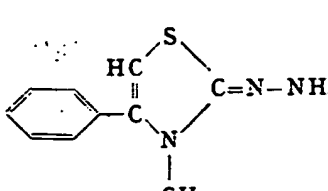
kristallin ausscheidet. Man saugt es nach mehrstündigem Stehen in der Kälte ab, wäscht es mit Eiswasser und trocknet es bei vermindertem Druck. Die Ausbeute beträgt 148 Teile. Nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Methanol erhält man das Produkt in Form farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 165 bis 166° C, die sich am Licht allmählich grünlich verfärben. Es ist in Alkoholen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Eisessig und verdünnten wäßrigen Mineralsäuren leicht, in Wasser schwer löslich.

In analoger Weise kann man die folgenden Hydrazone herstellen, die durch die angegebenen Schmelzpunkte bzw. durch die Lösungsfarbe ihrer durch oxydative Kupplung mit Dimethylanilin und Eisen(III)-chlorid nach Patent 963 176 entstehenden Derivate in einem Gemisch aus gleichen Teilen Methanol und Wasser charakterisiert sind:

Ausgangsstoff	Hydrazon	F. °C	Lösungsfarbe
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{S} \\ \\ \text{N}^+-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{SCH}_3 \end{array} \quad \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{S} \\ \\ \text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{NH}_2 \end{array}$	161	Blau
$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{S} \\ \\ \text{N}^+-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{SCH}_3 \end{array} \quad \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$	$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{S} \\ \\ \text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{NH}_2 \end{array}$	232	Violett

Ausgangsstoff	Hydrazon	P: °C	Lösungsfarbe
		222	Bordo ✓
		134	Grünstichig-blau ✗
		—	Violett ✗
		—	Violett ✓
		132 bis 136	Blau ✗
		174 bis 176	Rotstichig-blau ✓
		133	Grünstichig-blau ✗

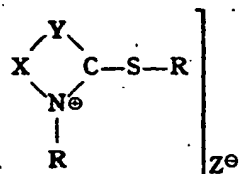
BEST AVAILABLE COPY

Ausgangstoff	Hydrazon	F. °C	Lösungsfarbe
 $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$		173	Blauviolett ✕
 $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$		118	Blauviolett ✕
 Cl^-		Erweichungs- punkt 55 bis 87	Blauviolett ✕
 $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$		133 bis 140	Bordo ✕
 CH_3SO_4^-		—	Blaustichig- rot.
 CH_3SO_4^-		83	Blauviolett ✕

BEST AVAILABLE COPY

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Hydrazonen heterocyclischer Ketone, dadurch gekennzeichnet, daß man quartäre Cyclammoniumsalze der allgemeinen Formel



in der jedes R einen Alkyl-, Carboxyalkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylrest, X einen — gegebenenfalls substituierten — zweiwertigen Alkylen-, o-Arylen- oder Azomethinrest, Y ein zweiwertiges Ringglied, wie ein Sauerstoff-, Schwefel-, Selenatom oder die Gruppe —NH— oder —N(R)—, worin R eine Alkyl- oder eine Aminogruppe darstellt, und Z^{\ominus} ein Äquivalent eines Säureanions bedeutet, mit wäßriger Hydrazinlösung umsetzt.